

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-6651

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	Y
C 0 9 B 45/14			C 0 9 B 45/14	A
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平8-181605

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 戸村 辰也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

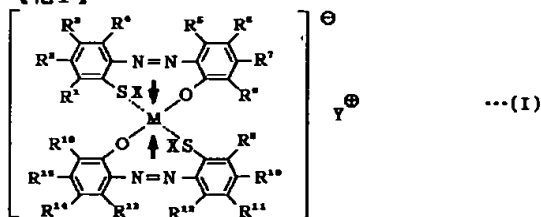
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 従来の波長域より短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体を提供すること、及び現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能なCD-R媒体用の記録媒体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種あるいは該化合物と680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを記録層に含有させる。

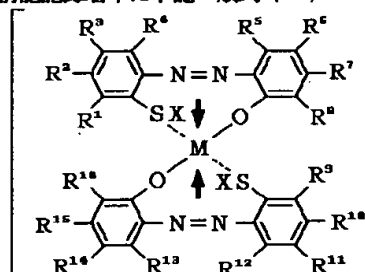
【化1】



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に下記一般式(I)\*



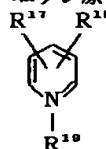
〔式中、M、X、R<sup>1</sup>～R<sup>16</sup>及びYはそれぞれ以下のものを表す。

M：2価の金属原子又は3価の金属原子、

X：水素原子又はメチル基、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>：それぞれ独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、※



R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>：それぞれ独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のビニル基、置換若しくは未置換のアルコキシ基、又はハロゲン原子、R<sup>19</sup>：置換若しくは未置換のアルキル基。〕

【請求項2】 前記記録層上に更に反射層と保護層とをその順に設けてなり、CDフォーマット信号の記録を行なう追記コンパクトディスク型の記録媒体であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記記録層が前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である請求項3に記載の光記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものである請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 前記記録層が波長770～830nmのレーザ光によって記録されるものである請求項3又は4に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録媒体に関するものであって、特に光ビームを照射することにより、記★50

2

\*で示されるアゾ系錯体化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】



※モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、又はアルコキシ基、

Y：水素原子、金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン、又は下記一般式(II)で表わされる四級ピリジニウム誘導体、

## 【化2】



★録材料の透過率、反射率等の光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、且つ追記が可能な光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在の追記光型ディスクシステム(WO RM、CD-R)では、使用レーザの発振波長が770nm～790nmにあり、記録媒体は上記波長で記録、再生が可能のように構成されている。今後、情報量の増大に伴い記録媒体の大容量化への流れは必須である。従って、記録、再生に用いるレーザ波長が短波長化することも必然的に起ってることが容易に予想される。たゞ、データ用追記光型ディスクとして、シアニン色素やフタロシアニン色素を記録材料として用いた数多くの提案がなされている(例えば、シアニン色素を記録材料として用いたものには、特開昭57-82093号、特開昭58-56892号、特開昭58-112790号、特開昭58-114989号、特開昭59-85791号、特開昭60-83236号、特開昭60-89842号、特開昭61-25886号各公報等が、また、フタロシアニン色素を記録材料として用いたものには、特開昭61-150243号、特開昭61-177287号、特開昭61-154888号、特開昭61-246091号、特開昭62-39286号、特開昭63-37791号、特開昭63-39888号各公報等がある)が、耐光性、保存安定性に優れ、且つ700nm以下のレーザを用いた光ピックアップで記録、再生が可能

な記録材料は、未だ開発されていないのが現状である。

【0003】現在のCD-Rディスクシステムも、使用レーザの発振波長である770nm～790nmで、記録、再生が可能のように構成されている。このシステムも上記同様に、大容量化、記録・再生波長の短波長化は必須である。この点、現在のCD及びCD-ROMは、基板自体の凹凸上にAlがコーティングしてあり、Alの反射率の波長依存性が小さいため、将来、レーザ波長が短波長化されても再生は可能である。しかしながら、CD-Rは記録層に680nm～750nmに最大吸収波長を有する色素を用い、その光学定数及び膜厚構成から770nm～790nmに高い反射率が得られる様設定してあるため、700nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の短波長化に対応できず、現在のCD-Rシステムで記録、再生している情報が、将来のシステムでは再生出来ない事態を招く。これまでCD-Rとして、シアニン色素/金属反射層、フタロシアニン色素/金属反射層又はアゾ金属キレート色素/金属反射層などを記録材料として用いた数多くの提案がなされている(例えば、シアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたものには、特開平1-159842号、特開平2-42652号、特開平2-13656号、特開平2-168446号各公報等が、フタロシアニン色素を記録材料として用いたものには、特開平1-176585号、特開平3-215466号、特開平4-113886号、特開平4-226390号、特開平5-1272号、特開平5-171052号、特開平5-116456号、特開平5-69860号、特開平5-139044号各公報等が、またアゾ金属キレート色素を記録材料として用いたものには、特開平4-46186号、\*30

\*特開平4-141489号、特開平4-361088号、特開平5-279580号各公報等がある)が、このような点に解決を与えるものは未だ見出されていない。

【0004】

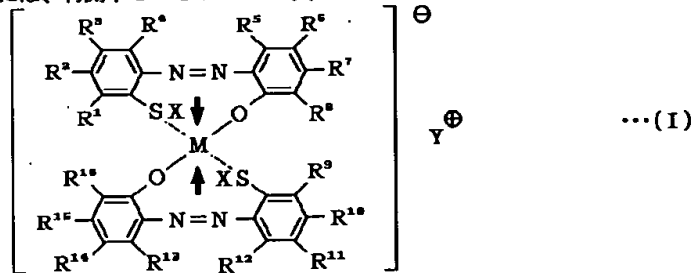
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、上記従来システムに比べて、短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料を提供するとともに、現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生可能なCD-R媒体用の記録材料を提供すること目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する色素を主成分とする記録層を設けることにより、発振波長700nm以下の半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、更には本色素を現在CD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、第一に、基板上に少なくとも記録層を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に下記一般式(I)で示されるアゾ系錯体化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【化1】



〔式中、M、X、R<sup>1</sup>～R<sup>16</sup>及びYはそれぞれ以下のものを表す。〕

M：2価の金属原子又は3価の金属原子、

X：水素原子又はメチル基、

X：水素原子又はメチル基、

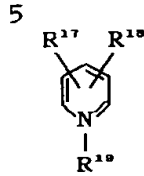
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>：それぞれ※

40※独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、又はアルコキシ基、

Y：水素原子、金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン、又は下記一般式(II)で表わされる四級ピリジニウム誘導体、

【化2】



... (II)

R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>: それぞれ独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のビニル基、置換若しくは未置換のアルコキシ基、又はハロゲン原子、R<sup>19</sup>: 置換若しくは未置換のアルキル基。]

第二に、前記記録層上に更に反射層と保護層とをその順に設けてなり、CDフォーマット信号の記録を行なう追記コンパクトディスク型の記録媒体であることを特徴とする上記第一に記載した光記録媒体が提供される。第三に、前記記録層が前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも1種と680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを含有してなることを特徴とする上記第一又は第二に記載した光記録媒体が提供される。第四に、前記680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である上記第三に記載した光記録媒体が提供される。第五に、前記記録層が波長630~720nmのレーザー光によって記録されるものである上記第一〜第四のいずれかに記載した光記録媒体が提供される。第六に、前記記録層が波長770~830nmのレーザー光によって記録されるもので\*

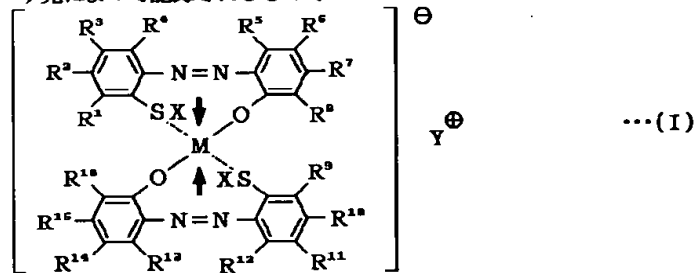
\*ある上記第三又は第四に記載した光記録媒体が提供される。

【0007】本発明の光記録媒体は、前記一般式 (I) で示されるアゾ系錯体化合物の少なくとも1種を含有する記録層を設けたことから、700nm以下の波長域のレーザー光で記録、再生が可能で、しかも耐光性且つ保存安定性に優れたものとなり、また別の態様では、前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも1種と、680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設けたことから、現状システムでのCD-R媒体として使用でき、しかも次世代の高密度光ディスクシステムとなっても、記載された情報を再生することが可能なものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の光記録媒体は、記録層中に下記一般式 (I) で示されるアゾ系錯体化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする。

【化1】



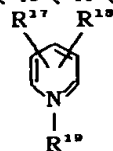
【0009】まず、本発明で使用する上記一般式 (I) で示されるアゾ系錯体化合物について説明する。上記一般式 (I) において、Mの具体例としては、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、Pb、Co、Pt、Cd、Ruなどの2価の金属原子、Al、In、Fe、Cr、Ga、Tl、Mnなどの3価の金属原子が挙げられる。

【0010】Xは、水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, ※

※R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、又はアルコキシ基を表わす。

【0011】Yは、水素原子、金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン、又は下記一般式 (II) で表わされる四級ピリジニウム誘導体を表わす。

【化2】



... (II)

但し、上式中、R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>はそれぞれ独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換の

★のビニル基、置換若しくは未置換のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表わし、R<sup>19</sup>は置換若しくは未置換のア

ルキル基を表わす。

\* e はメチル基を表わす。

【0012】本発明の前記一般式 (I) で示されるアゾ

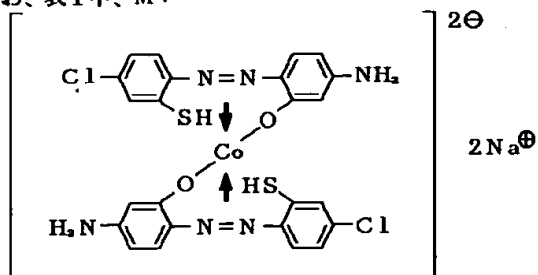
【0013】

系錯体化合物の具体例は、例えば表1-(1)~表1-

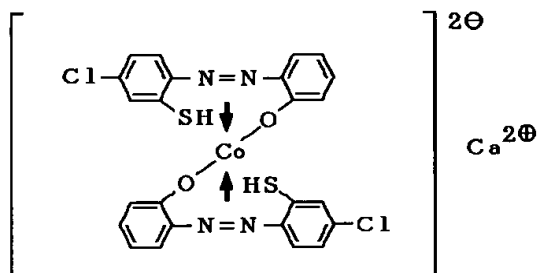
【表1-(1)】

(8) で示されるものが挙げられる。なお、表1中、M\*

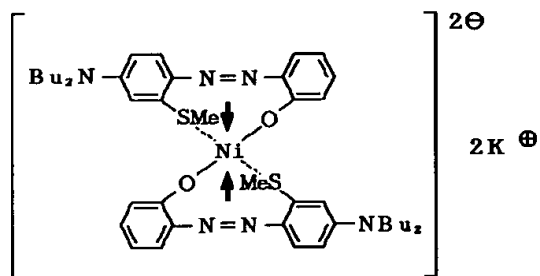
化合物例 1



化合物例 2



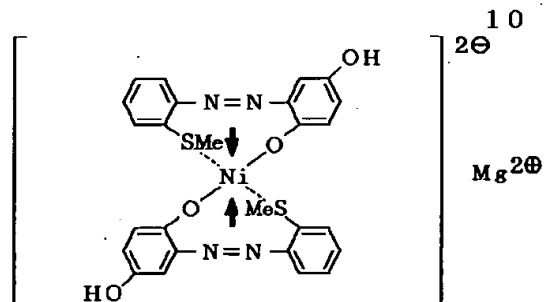
化合物例 3



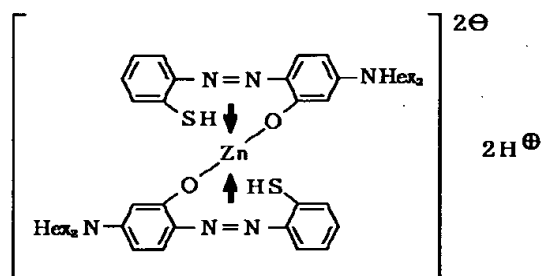
【0014】

※ ※【表1-(2)】

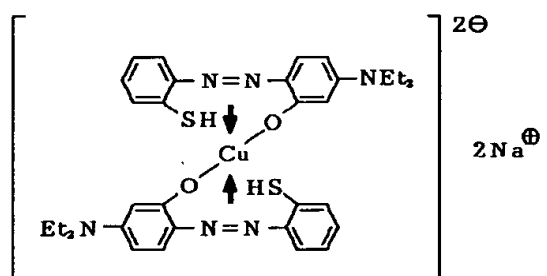
化合物例 4



化合物例 5



化合物例 6



【0015】

\* \* 【表1-(3)】

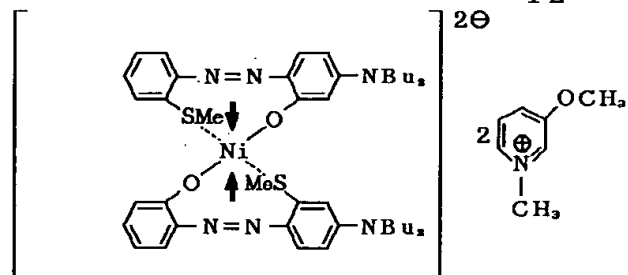
(7)

特開平10-6651

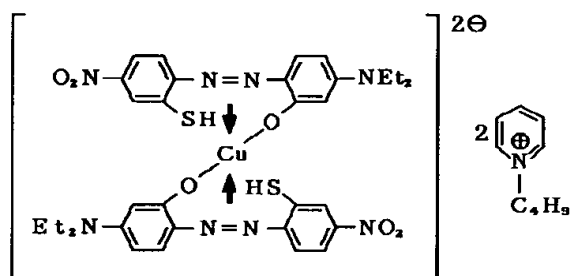
11

12

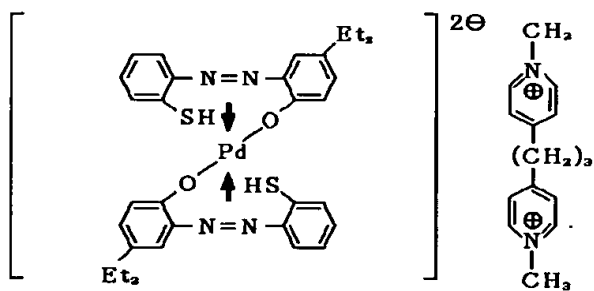
化合物例 7



化合物例 8



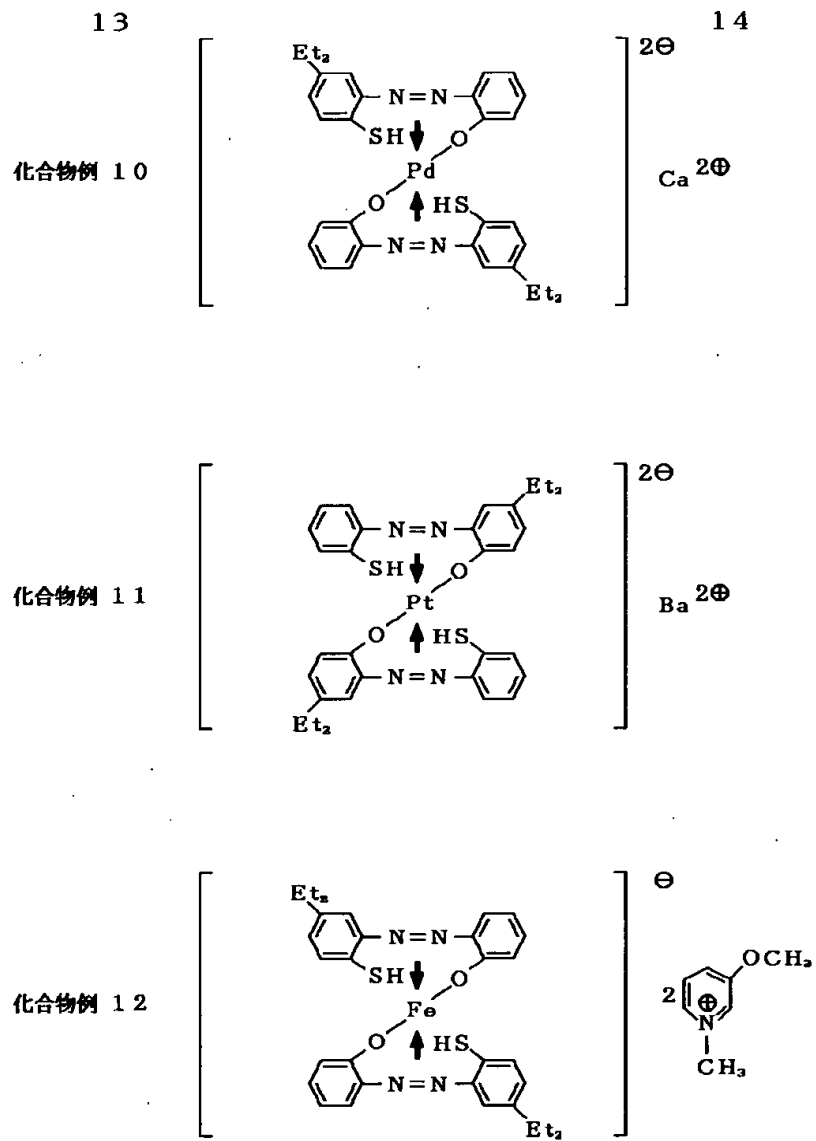
化合物例 9



【0016】

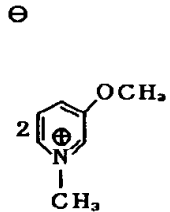
\* \* 【表1-(4)】

(8)



【0017】

\* \* 【表1-(5)】



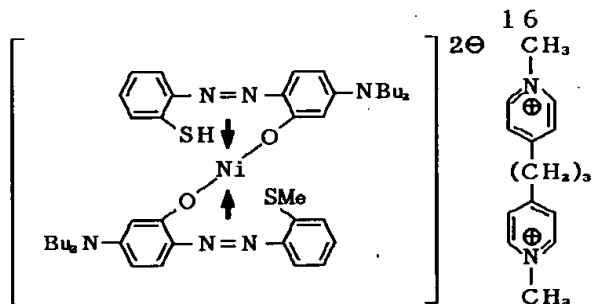


(9)

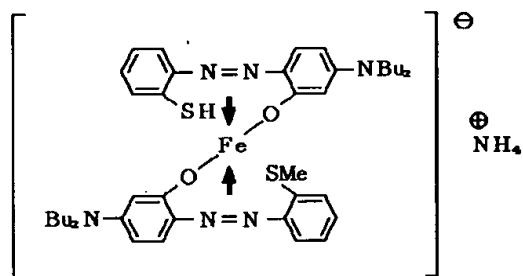
特開平10-6651

15

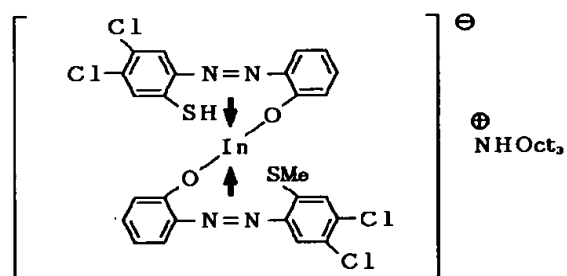
化合物例 13



化合物例 14

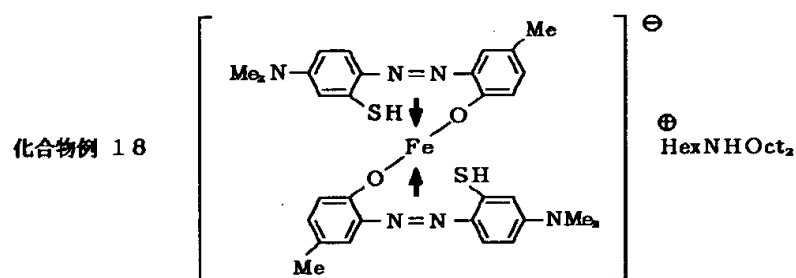
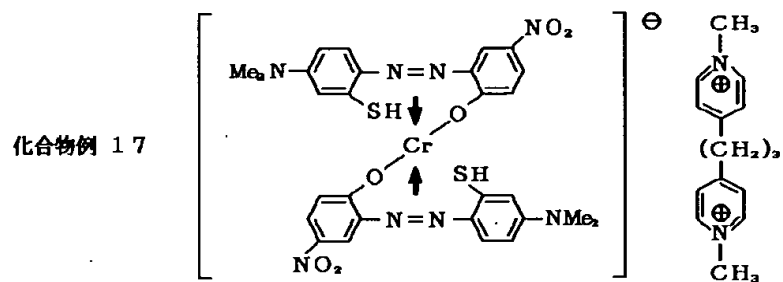
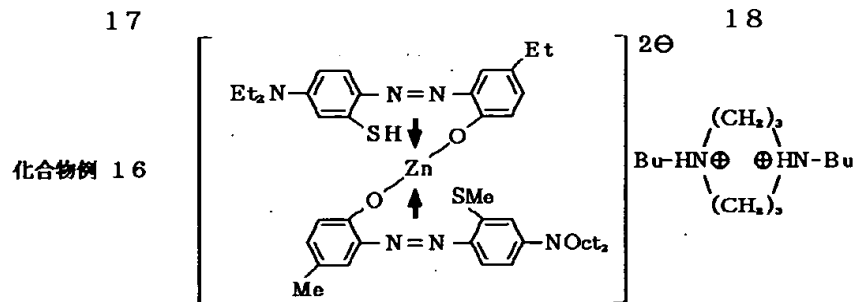


化合物例 15



【0018】

\* \* 【表1-(6)】



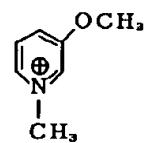
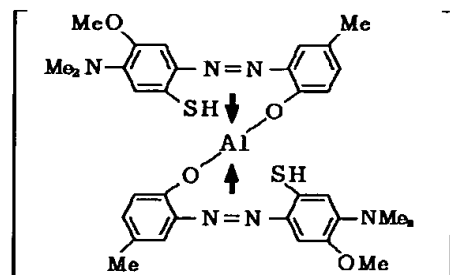
(11)

特開平10-6651

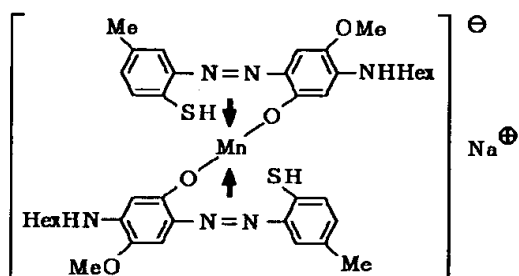
19

20

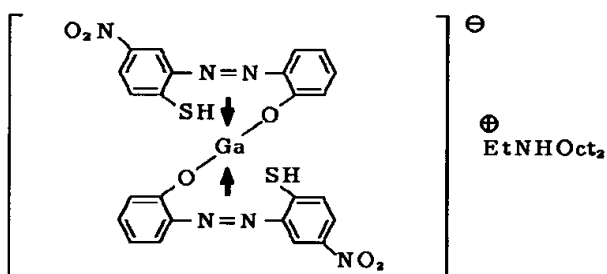
化合物例 19



化合物例 20

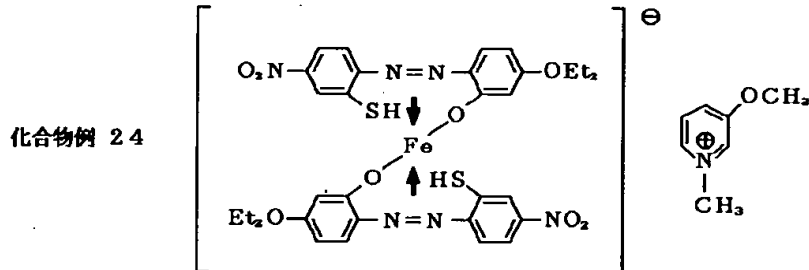
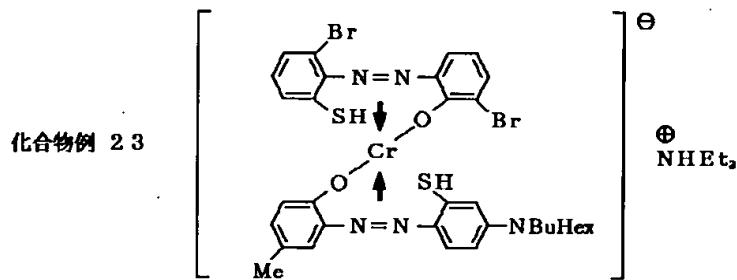
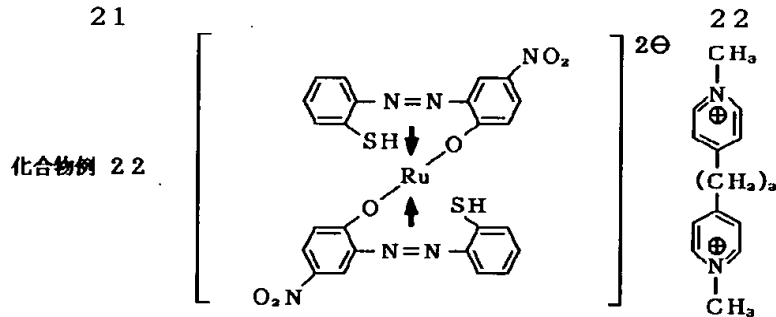


化合物例 21



【0020】

\* \*【表1-(8)】

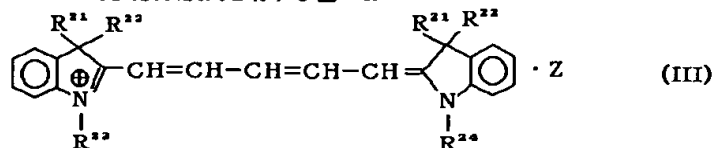


【0021】また、記録層においては、前記したように、前記一般式(I)で示される少なくとも1種の化合物と、680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合物を主成分とすることにより、現状システムで記録再生が可能であるとともに、次世代システムにおいても再生のみは可能なCD-R記録媒体となる。この場合の680～750nmに最大吸収波長を有する色\*40

\*素としては、シアニン色素(特にペンタメチンのシアニン色素)、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素が好ましい。

【0022】シアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(III)で示されるものが挙げられる。

【化3】



式中、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は炭素数1～3のアルキル基、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>は炭素数1～6の置換又は未置換のアルキル基、Zは酸アニオンを表す。なお、芳香族環は他の芳香族環と縮合されていてもよく、また、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアシル基で置換されていてもよ※50

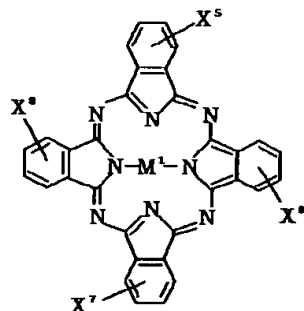
※い。

【0023】フタロシアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(IV-1)若しくは(IV-2)で示されるものが挙げられる。

【化4】

23

24



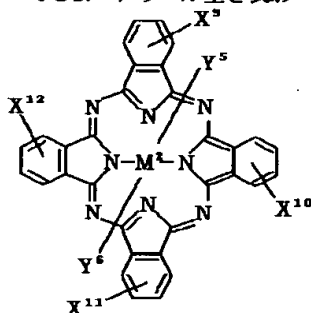
(IV-1)

式中、M¹はNi、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、Fe、TiO又はVOを、X⁵～X⁸はそれぞれ独立に置換位置α位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を表わ\*

\*す。X⁵～X⁸以外のベンゼン環の置換基は水素原子又はハロゲン原子である。

【0024】

【化5】

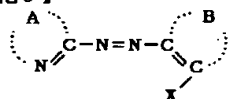


(IV-2)

式中、M²は、Si、Ge、In、又はSnを、X⁹～X¹²はそれぞれ独立に置換位置α位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を、Y⁵、Y⁶は-OSiR²⁵R²⁶R²⁷、-OCOR²⁵R²⁶R²⁷、又は-OPOR²⁵R²⁶R²⁷を表わし、R²⁵～R²⁷はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を表わす。X⁹～X¹²以外のベンゼン環の置換基は、水素原子又はハロゲン原子である。

【0025】また、アゾ金属キレート色素の好ましい例としては、下記一般式(V)で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上が挙げられ、金属の好ましい例としては、Ni、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【化6】



(V)

式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、またXは活性水素を有する基を表わす。

※【0026】本発明の前記一般式(I)で示される少なくとも1種の色素と前記一般式(III)～(V)で示される少なくとも1種の色素とを併用する場合の重量組成比は、本発明色素/〔(III)～(V)の色素〕=10/100～90/100、好ましくは40/100～20/100である。また、両色素を併用した場合の記録層の膜厚は500Å～5μm、好ましくは1000Å～5000Åである。

【0027】次に、本発明の記録媒体の構成について述べる。図1は、本発明の記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、これは追記型光ディスクの例である。基板1の上に、必要に応じて下引き層3を介して、記録層2を設け、更に必要に応じ保護層4が設けられている。また、必要に応じて基板1の下にハードコート層5を設けることができる。図2は、本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、これはCD-Rメディアの例である。図1の構成の記録層2の上に反射層6が設けられている。なお、本発明の記録媒体は、図1及び図2に示した構成の記録層(有機薄膜層)を内側にし、他の基板と空間を介して密封したエアースاندイッチ構造にしてもよく、また保護層を介して接着した貼合せ構造にしてもよい。

【0028】次に、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。

※50 1) 基板

25

基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザ光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。基板材料としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

#### 【0029】2) 記録層

記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種が含まれていることが必要で、記録層の形成に当たって前記一般式(I)で示される化合物を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。更に、これらの色素は光学特性、記録感度、信号特性の向上のため、他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いることも、もちろん可能である。この場合の他の有機色素としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フクロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられる。また、金属、金属化合物例としては、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO<sub>2</sub>、SnO、As、Cdなどが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。更に、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で、安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることができる。

【0030】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常的手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。用いられる有機溶剤としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエー

26

テル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は、100Å~10μm、好ましくは200Å~2000Åが適当である。

#### 【0031】3) 下引き層

下引き層は、①接着性の向上、②水又はガスなどに対するバリアー、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向上、⑤溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。①の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及びシランカップリング剤などを用いることができ、②及び③の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SiO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、TiN、SiNなどがあり、更に金属又は半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどを用いることができる。また、④の目的に対しては、金属、例えばAl、Au、Agなどや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができ、⑤及び⑥の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当である。

#### 【0032】4) 反射層

反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。材料例としては、Au、Ag、Al、Cr、Ni、Fe、Snなどが挙げられ、反射率、生産性の点からAu、Ag、Alが最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50~5000Å、好ましくは100~3000Åである。

#### 【0033】5) 保護層、基板表面ハードコート層

保護層又は基板表面ハードコート層は、①記録層(反射吸収層)を傷、埃、汚れなどから保護する、②記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、③反射率の向上などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料としてSiO、SiO<sub>2</sub>なども用いることもでき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹

27

脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は0.01~30 $\mu$ m、好ましくは0.05~10 $\mu$ mが適当である。

【0034】本発明において、前記の下引き層、保護層及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを含有させることができる。

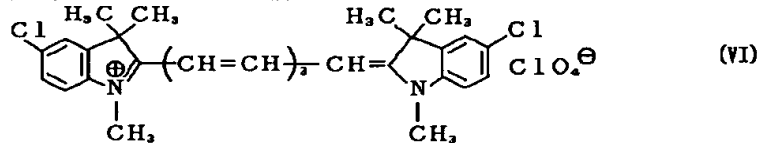
【0035】

【実施例】以下実施例について本発明を説明するが、本発明これらに限定されるものではない。

【0036】実施例1

実施例1

厚さ1.2 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート基板上にフ\*



【0039】前記の実施例1~8及び比較例1の記録媒体を用い、下記の記録条件で基板から光を入射して記録※

記録条件:

レーザー発振波長	680nm
記録周波数	1.25MHz
記録線速	1.2m/sec

再生条件:

レーザー発振波長	680nm
再生パワー	0.25~0.3mWの連続光
スキャニングバンド巾	30KHz

耐光テスト条件:

耐光テスト	4万Lux、Xe光、50時間連続照射
保存テスト	85℃、85%、720時間放置

【0040】

★ ★【表3】

28

\*オトポリマーにて、深さ1200 $\text{\AA}$ 、半値幅0.4 $\mu$ m、トラックピッチ1.4 $\mu$ mの案内溝を形成した基板上に、化合物具体例No.1のクロロホルム溶液をスピンナー塗布し、厚さ800 $\text{\AA}$ の記録層を設けて記録媒体を得た。

【0037】実施例2~8

実施例1において、化合物具体例No.1の代わりに、化合物具体例No.2、No.3、No.4、No.5、No.6、No.7、No.8を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2~8の記録媒体を得た。

【0038】比較例1

実施例1において、化合物具体例No.1の代わりに下記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例1の記録媒体を得た。

【化7】

※し、その後記録位置を再生光によりC/N比及び反射率を測定した。その結果を表2に示す。

	初期値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	25	51	21	44	24	45
実施例2	27	52	23	47	25	48
実施例3	26	52	22	46	25	48
実施例4	24	50	21	45	22	47
実施例5	25	51	22	45	24	46
実施例6	27	52	24	46	26	48
実施例7	26	52	22	45	23	48
実施例8	27	53	24	47	26	50
比較例1	11	測定 不能	7	測定 不能	9	測定 不能

## 【0041】実施例9

深さ1000Å、半値幅0.4μm、トラックピッチ  
1.6μmの案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形  
ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 9をメ  
チルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチル  
エチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解し  
た液をスピナー塗布し、厚さ1800Åの記録層を形  
成し、次いでその上にスパッタ法により金2000Åの  
反射層を設け、更にその上にアクリル系フォトリマ  
ーにて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

## 【0042】実施例10～16

実施例9において、化合物具体例No. 9の代わりにそ  
れぞれ化合物具体例No. 10、No. 11、No. 1  
2、No. 13、No. 14、No. 15、No. 16\*

\*を用いたこと以外は、実施例9と同様にして実施例10  
～16の記録媒体を得た。

## 【0043】比較例2

実施例9において、化合物具体例No. 9の代わりに比  
較例1で用いた前記式(VI)で示される化合物を用いた  
こと以外は、実施例9と同様にして比較例2の記録媒体  
を得た。

【0044】実施例9～16及び比較例2の記録媒体に  
発振波長680nm、ビーム径1.4μmの半導体レー  
ザ光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し  
(線速1.4m/sec)、同じレーザの連続光で再生  
し、再生波形を観察した。その結果を表3に示す。

## 【0045】

【表3】

	初 期 値		耐光テスト後	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例9	73	明瞭な再生波形	72	明瞭な再生波形
実施例10	75	明瞭な再生波形	73	明瞭な再生波形
実施例11	72	明瞭な再生波形	71	明瞭な再生波形
実施例12	74	明瞭な再生波形	72	明瞭な再生波形
実施例13	73	明瞭な再生波形	70	明瞭な再生波形
実施例14	75	明瞭な再生波形	74	明瞭な再生波形
実施例15	72	明瞭な再生波形	71	明瞭な再生波形
実施例16	74	明瞭な再生波形	73	明瞭な再生波形
比較例2	5	測定不能	5	測定不能

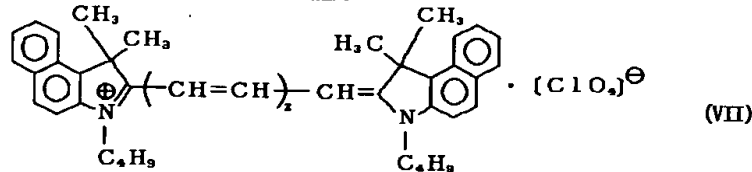
## 【0046】実施例17

※50※深さ1000Å、半値幅0.45μm、トラックピッチ



31

1. 6  $\mu\text{m}$ の案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板に、下記の式(VII)で示される化合物と化合物具体例No. 17とを、重量比(1/1)のメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解し、スピナー塗布して、厚さ1700Åの記録\*

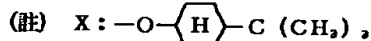
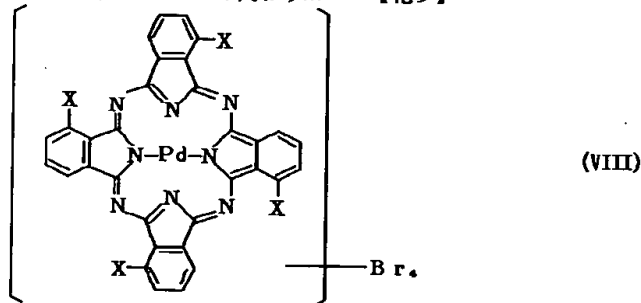


【0048】実施例18及び19

実施例17において、化合物具体例No. 17の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 18、No. 19を用いたこと以外は、実施例17と同様にして実施例18及び19の記録媒体を得た。

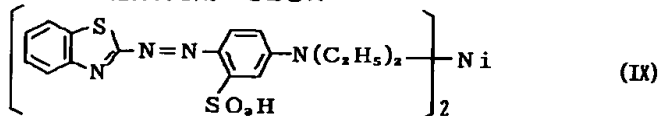
【0049】実施例20及び21

実施例17において、化合物具体例No. 17の代わり※



【0051】実施例22~24

実施例17において、化合物具体例No. 17の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 22、No. 23、No. 24を用い、且つ前記式(VII)で示される化合物の代わりに下記式(IX)で示される化合物を用いたこと★



【0053】比較例3~5

実施例17において、記録層をそれぞれ前記一般式(VI)で示される化合物のみ、前記一般式(VIII)で示される化合物のみ、前記一般式(IX)で示される化合物のみとしたこと以外は、実施例17と同様にして比較例3~5の記録媒体を得た。

【0054】実施例17~24及び比較例3~5の記録媒体に発振波長780nm、ビーム径1.6  $\mu\text{m}$ の半導体

32

\*層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を形成して、更にその上にアクリル系フォトリソマーカーにて5  $\mu\text{m}$ の保護層を設け、記録媒体を得た。

【0047】

【化8】

※にそれぞれ化合物具体例No. 20、No. 21を用い、且つ前記式(VII)で示される化合物の代わりに下記式(VIII)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例17と同様にして実施例20及び21の記録媒体を得た。

【0050】

【化9】

★以外は、実施例17と同様にして実施例22~24の記録媒体を得た。

【0052】

【化10】

☆体レーザー光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し(線速1.4m/sec)、前記レーザー及び発振波長680nm、ビーム径1.4  $\mu\text{m}$ の半導体レーザーの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表4に示す。

【0055】

【表4】

	発振波長780nmレーザー		発振波長680nmレーザー	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例17	71	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例18	73	明瞭な再生波形	23	明瞭な再生波形
実施例19	74	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例20	72	明瞭な再生波形	24	明瞭な再生波形
実施例21	72	明瞭な再生波形	23	明瞭な再生波形
実施例22	75	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例23	74	明瞭な再生波形	24	明瞭な再生波形
実施例24	70	明瞭な再生波形	21	明瞭な再生波形
比較例3	75	明瞭な再生波形	5	再生不能
比較例4	74	明瞭な再生波形	5	再生不能
比較例5	74	明瞭な再生波形	5	再生不能

## 【0056】

【発明の効果】請求項1の光記録媒体は、前記一般式(I)で示されるアゾ系錯体化合物の少なくとも1種を記録層中に含有してなるものとしたことから、波長700nm以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、高密度記録が可能な700nm以下の波長域のレーザー光で記録、再生が可能であり、しかも耐光性、保存安定性に優れている。

【0057】請求項2の光記録媒体は、記録層上に反射層を積層したCD-R記録媒体の記録層中に前記一般式(I)で示されるアゾ系錯体化合物を含有してなるものとしたことから、波長770~830nmに高い屈折率を示し、且つ高い安定性を有するため、高反射率で保存安定性及び再生安定性に優れたCD-R記録媒体が提供できる。

【0058】請求項3の光記録媒体は、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを記録層中に含有してなるものとしたことから、現状システムで記録、再生が可能で、しかも次世代の高密度光ディスクシステムでも、記録された情報を再生することが可能になる。

【0059】請求項4の光記録媒体は、680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素として、シアニン\*

20\*色素、フクロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも一種を選択したことから、高品位の信号特性が記録可能となる。

【0060】請求項5の光記録媒体は、記録層が波長630~720nmのレーザー光によって記録されるものであるため、770~830nm対応の光記録媒体に比べ1.6~1.8倍の高密度化追記型光記録媒体が得られる。

【0061】請求項6の光記録媒体は、前記記録層が波長770~830nmのレーザー光によって記録されるものであることから、現行システムでの優れたCD-R記録媒体が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

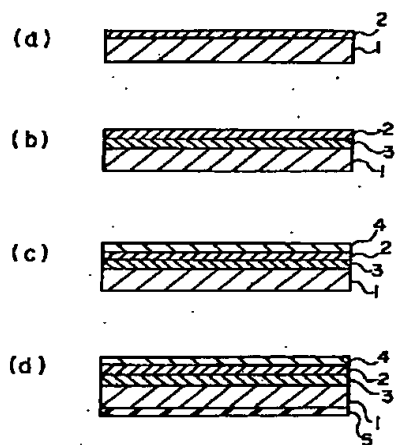
【図1】本発明の記録媒体に適用し得る通常の追記型光記録媒体としての層構成例を示す図である。

【図2】本発明の記録媒体に適用し得るCD-R用としての層構成例を示す図である。

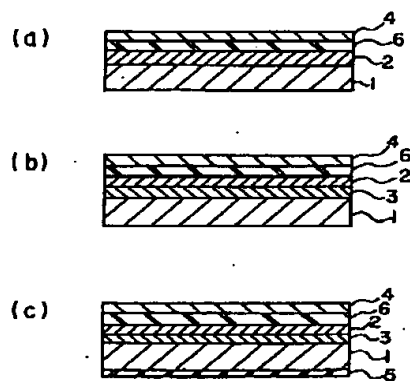
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層(有機色素層)
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 反射層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 笹 登  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 丸山 勝次  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内